

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

Hidekazu YAMAZAKI, et al. Q77508
CELLULOSE ESTER FILM AND PRODUCING
METHOD THEREOF
Date Filed: September 17, 2003
Darryl Mexic (202) 293-7060
1 of 1

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月19日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-273896

[ST.10/C]:

[JP2002-273896]

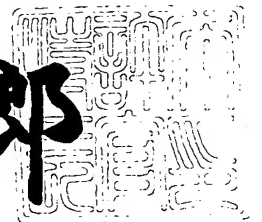
出 願 人
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 4月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026274

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20020919G

【提出日】 平成14年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29D 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山崎 英数

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 中村 敏和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 宮地 洋史

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075281

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 和憲

【電話番号】 03-3917-1917

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011844

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セルロースエステルフィルム及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 赤外線吸収光度スペクトルの $520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有することを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 2】 セルロースエステルと溶媒とからなるドーブを流延して得られたセルロースエステルフィルムであって、

その引き裂き強度が、6 g 以上であることを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項 3】 赤外線吸収光度スペクトルの $520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有することを特徴とする請求項 2 記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 4】 前記セルロースエステルフィルムの厚さ方向のレターデーション値 (R t h) が、35 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 5】 前記セルロースエステルフィルムのレターデーション値 (R e) が、

前記フィルムを製膜した際の搬送方向を正とし、
-20 nm ~ 3 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 6】 前記セルロースエステルフィルムの厚さが、 $35\text{ }\mu\text{ m} \sim 65\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 7】 前記セルロースエステルが、セルロースアシレートであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルム。

【請求項 8】 セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドーブを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成して製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、

前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、

前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して 2 0 重量%～1 0 0 重量%のときに、

前記ゲル膜を 8 0 ℃～1 4 0 ℃の温度範囲に制御する工程を含むことを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 9】 セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成して製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、

前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、

前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して 2 0 重量%～1 0 0 重量%のときに、

前記ゲル膜に 2 5 k g / m ～ 2 5 0 k g / m の張力を前記フィルムの幅方向に加える工程を含むことを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 0】 前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、

前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して 2 0 重量%～1 0 0 重量%のときに、

前記ゲル膜を 8 0 ℃～1 4 0 ℃の温度範囲に制御する工程を含むことを特徴とする請求項 9 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 1】 前記ドープを流延後、前記ドープが 5 ℃以下となる工程を含み、

前記セルロースエステルフィルムの赤外線吸収光度スペクトルの $5 2 0 \text{ cm}^{-1}$ ～ $4 8 0 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有することを特徴とする請求項 8 ないし 1 0 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 2】 前記ドープを流延後、前記ドープが 5 ℃以下となる工程を含み、

前記セルロースエステルフィルムの引き裂き強度が 6 g 以上であることを特徴とする請求項 8 ないし 1 1 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 3】 前記ドープを流延後、前記ドープが 5 ℃以下となる工程を

含み、

前記セルロースエステルフィルムのレターデーション値（R t h）が、3 5 n m以上であることを特徴とする請求項 8 ないし 1 2 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 4】 前記フィルムの赤外線吸収光度をオンラインで測定し、5 2 0 c m⁻¹～4 8 0 c m⁻¹の範囲のピーク強度により、

必要なフィルム物性を実現するため、前記乾燥温度または前記フィルム張力の少なくともいずれか 1 条件を最適化することを特徴とする請求項 8 ないし 1 3 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 5】 セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成、乾燥、張力付与により製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、

前記フィルムの赤外線吸収光度をオンラインで測定し、5 2 0 c m⁻¹～4 8 0 c m⁻¹の範囲のピーク強度により、

必要なフィルム物性を実現するため、前記乾燥温度または前記張力付与の少なくともいずれか 1 条件を最適化することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 6】 前記流延ダイに、マニホールドを複数有するマルチマニホールド流延ダイを用いて、

前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延することを特徴とする請求項 8 ないし 1 5 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 7】 前記ドープの流れに対して上流側にフィードブロックを備えた流延ダイを用いて、

前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延することを特徴とする請求項 8 ないし 1 6 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 8】 複数の流延ダイを用いて、

前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延することを特徴とする請求項 8 ないし 1 7 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 1 9】 前記セルロースエステルフィルムの厚さが、

20 μ m ~ 120 μ m の範囲となるように製膜することを特徴とする請求項 8 ないし 18 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 20】 前記セルロースエステルが、セルロースアシレートであることを特徴とする請求項 8 ないし 19 いずれか 1 つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項 21】 請求項 19 または 20 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法により得られたフィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム。

【請求項 22】 請求項 19 または 20 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法により得られたフィルムを用いて構成された光学機能性フィルム。

【請求項 23】 請求項 19 または 20 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法により得られたフィルムを用いて構成された偏光板。

【請求項 24】 請求項 19 または 20 記載のセルロースエステルフィルムの製造方法により得られたフィルムを用いて構成された液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セルロースエステルフィルム及びその製造方法並びに製膜されたフィルムを用いて構成された偏光板などに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

透明プラスチックフィルムは近年、液晶ディスプレイの偏光板の保護膜、位相差板等の光学補償フィルム、プラスチック基板、写真用ベースフィルム、あるいは動画用セルや光学フィルタ、さらには OHP フィルムなどの光学材料として需要が増大している。

【0003】

特に最近、液晶ディスプレイは、その品質が向上したこと、および軽量で携帯性に優れていることから、パーソナルコンピュータやワードプロセッサ、携帯用端末、テレビジョン、さらにはデジタルスチルカメラやムービーカメラなどに広く使用されている。この液晶ディスプレイには画像表示のために偏光板が必須と

なっている。そして、液晶ディスプレイの品質の向上に合わせて、偏光板の品質向上が要求されている。それと共に偏光板の保護膜である透明プラスチックフィルムも、より高品質であることが要望されている。

【 0 0 0 4 】

偏光板の保護膜などの光学用途フィルムについては、解像力やコントラストの表示品位から高透明性、低光学異方性、平面性、易表面処理性、高耐久性（寸度安定性、耐湿熱性、耐水性）、フィルム内および表面に異物がないこと、表面に傷がなく、かつ傷が付きにくいこと（耐傷性）、適度のフィルム剛性を有すること（取り扱い性）、そして適度の透水性など種々の特性を備えていることが必要である。

【 0 0 0 5 】

これらの特性を有するフィルムの原料は、セルロースエステル類、ノルボルネン樹脂、アクリル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられるが、生産性や材料価格等の点からセルロースエステルが主に使用されている。特にセルローストリアセテートのフィルムは、極めて高い透明性を有し、かつ光学異方性が小さく、レターデーション値（ R_{th} ）が低いことから光学用途に特に有利に用いられている。

【 0 0 0 6 】

これらのフィルムを製膜する方法としては、溶液製膜法、熔融製膜法および圧延法など各種の製膜技術が利用可能である。しかし、良好な平面性および低光学異方性を得るためには、溶液製膜法が特に適している。溶液製膜法は、高分子材料を溶媒に溶解した溶液（以下、ドープと称する）を流延ダイより支持体（例えば、流延ベルトや回転ドラムなどが挙げられ、本発明において流延ベルト、流延（回転）ドラムの総称名として用いる場合がある）上に流延して、乾燥、剥離してフィルムを得る方法である（例えば、非特許文献 1 参照。）。この方法で製造されるフィルムは、熔融押出法で得られるフィルムに比べ、光学等方性、厚み均一性に優れ、また異物も少ないため、偏光板保護フィルム、位相差フィルム、透明導電性フィルムなどのオプト・エレクトロニクス製品の用途として利用されている。

【0007】

【非特許文献1】

発明協会公開技報公技番号2001-1745号

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、偏光板保護フィルムや光学用のセルロースフィルムは、電子装置のコンパクト化で薄膜化のニーズが高まっている。しかし、フィルムを薄膜化するとレターデーション値 (R_{th}) や引き裂き強度も厚みに比例して小さくなる。また、面内のレターデーション値 (R_e) の値が、用いられる製品の種類によっては、好ましくない値を有するフィルムが製膜されてしまう場合も生じていた。そのために、そのフィルムから光学機能性フィルム的一种である視野角拡大フィルムを作製すると、 R_{th} が小さくなりすぎて、視野角を拡大する機能が十分に発現しないおそれがある。また、フィルムの引き裂き強度が小さくなることで、各種の製品として用いた際に十分な強度が得られない問題も生じていた。

【0009】

本発明の目的は、光学特性と強度に優れた薄手のセルロースエステルフィルム及びその製造方法を提供することにある。また、そのフィルムを用いて構成された各種の製品を提供することも目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明のセルロースエステルフィルムは、赤外線吸収光度スペクトルの $520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有している。また、本発明のセルロースエステルフィルムは、セルロースエステルと溶媒とからなるドープを流延して得られたセルロースエステルフィルムであって、その引き裂き強度が、6g以上である。さらに、本発明のセルロースエステルフィルムは、赤外線吸収光度スペクトルの $520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有し、その引き裂き強度が、6g以上である。

【0011】

前記セルロースエステルフィルムの厚さ方向のレターデーション値 (R_{th})

が、35 nm以上であることが好ましい。また、前記セルロースエステルフィルムのレターデーション値（ R_e ）が、前記フィルムを製膜した際の搬送方向を正とし、 $-20\text{ nm}\sim 3\text{ nm}$ の範囲とすることが好ましい。さらに、前記セルロースエステルフィルムの厚さが、 $35\text{ }\mu\text{ m}\sim 65\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲であることが好ましい。さらには、前記セルロースエステルが、セルロースアシレートであることが好ましく、より好ましくはセルロースアセテートであり、最も好ましくはセルローストリアセテートである。

【0012】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成して製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して20重量%～100重量%のときに、前記ゲル膜を $80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に制御する工程を含む。また、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成して製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して20重量%～100重量%のときに、前記ゲル膜に $25\text{ kg/m}\sim 250\text{ kg/m}$ の張力を前記フィルムの幅方向に加える工程を含む。なお、前記ゲル膜を前記支持体から剥ぎ取った後に、前記ゲル膜中の溶媒量が、前記固形分に対して20重量%～100重量%のときに、前記ゲル膜を $80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に制御する工程を含むことが好ましい。

【0013】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、前記ドープを流延後、前記ドープが 5°C 以下となる工程を含み、前記セルロースエステルフィルムの赤外線吸収光度スペクトルの $520\text{ cm}^{-1}\sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピークを有することが好ましい。また、前記ドープを流延後、前記ドープが 5°C 以下となる工程を含み、前記セルロースエステルフィルムの引き裂き強度が6 g以上であることが好ましい。さらに、前記ドープを流延後、前記ドープが 5°C 以下となる工程を含

み、前記セルロースエステルフィルムのレターデーション値 (R t h) が、35 nm以上であることが好ましい。さらには、前記フィルムの赤外線吸収光度をオンラインで測定し、 $520\text{ cm}^{-1}\sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度により、必要なフィルム物性を実現するため、前記乾燥温度または前記フィルム張力の少なくともいずれか1条件を最適化することが好ましい。

【0014】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成、乾燥、張力付与により製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、前記フィルムの赤外線吸収光度をオンラインで測定し、 $520\text{ cm}^{-1}\sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度により、必要なフィルム物性を実現するため、前記乾燥温度または前記張力付与の少なくともいずれか1条件を最適化する。

【0015】

本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法には、前述したいずれか1つ記載のセルロースエステルフィルムの製造方法において、前記流延ダイに、マニホールドを複数有するマルチマニホールド流延ダイを用いて、前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延する方法も含まれる。また、前記ドープの流れに対して上流側にフィードブロックを備えた流延ダイを用いて、前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延する方法も含まれる。さらに、複数の単層流延ダイを用いて、前記支持体に前記ドープを同時もしくは逐次重層流延する方法も含まれる。

【0016】

前記セルロースエステルフィルムの厚さが、 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 120\text{ }\mu\text{m}$ の範囲となるように製膜することが好ましく、より好ましくは $35\text{ }\mu\text{m}\sim 65\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で製膜することである。また、前記セルロースエステルが、セルロースアシレートであることが好ましく、より好ましくはセルロースアセテートであり、最も好ましくはセルローストリアセテートである。

【0017】

本発明には、前述したいずれか1つ記載のセルロースエステルフィルムの製造

方法を用いて製造されたフィルムを用いて構成された偏光板保護フィルム、光学機能性フィルム、偏光板、液晶表示装置などの各種製品も含まれる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

〔セルロースエステル〕

本発明のフィルムの主原料には、セルロースエステルが用いられ、より好ましくはセルロースアシレートを用いることである。特に酢化度 59.0%～62.5%のセルローストリアセテート（以下、TACと称する）を用いることが最も好ましい。TACから製膜されたTACフィルムを用いて構成された偏光板保護フィルムは、光学特性の機能、寸法の安定性に優れている。なお、原料としてTACを用いた場合に、その粘度平均重合度、200～400の範囲のものをを用いることが好ましく、より好ましくは250～350であり、最も好ましくは、270～330の範囲のものをを用いることである。また、そのTACの平均酢化度は60%～62%のものが好ましく、酢化度のばらつきは、±0.2%以内であることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

〔溶媒〕

本発明に用いられるドーブを調製するための溶媒は、公知のいずれの溶媒をも用いることができる。特には、メチレンクロライド（ジクロロメタン）などのハロゲン化炭化水素類、エステル類、エーテル類、ケトン類、アルコール類などが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。また、これら溶媒を複数混合させた溶媒からドーブを調製し、そのドーブからフィルムを製膜することもできる。なお、本発明において結晶化しているセルロースエステルフィルムを得るためには、主溶媒には、良溶媒であるジクロロメタンもしくは酢酸メチルとアセトンとの混合溶媒を用いて、貧溶媒であるアルコール類を混合した溶媒を用いることが好ましい。アルコール類には、メタノール、n-ブタノールを混合して用いることが最も好ましい。良溶媒と貧溶媒との混合比は、95重量%：5重量%～70重量%：30重量%の範囲であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。また、セルロースエステルと溶媒との混合方法は、始め

に前記良溶媒と貧溶媒とから混合溶媒を作製し、その混合溶媒にセルロースエステルを仕込むことが好ましいが、この方法に限定されるものではない。

【0020】

〔添加剤〕

ドーブには、公知の添加剤のいずれをも添加させること可能である。添加剤としては、可塑剤、紫外線吸収剤、マット剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、ドーブ中には、他の添加剤としてタルクなどを添加することも可能である。これらの添加剤は、ドーブを調製する際に同時に混合することも可能である。また、ドーブを調製した後、移送する際に静止型混合器などを用いてインライン混合することも可能である。なお、本発明において製造されるフィルムは結晶化が進んでいるために、通常の製膜法で製造されるフィルムより硬いものが得られる。そこで、フィルムとしての取り扱いを容易にするために、可塑剤を原料であるセルロースエステルに対して8重量%～20重量%、ドーブに含有させることが好ましく、より好ましくは10重量%～18重量%であり、最も好ましくは12重量%～16重量%である。また、可塑剤に、トリフェニルホスフェート（以下、TPPと称する）、ビフェニルジフェニルホスフェート（以下、BDTと称する）などを用いると、製造されたセルロースエステルフィルムの強度を保ちつつ、柔軟性も生じて、取り扱いが容易になるがこれらの可塑剤に限定されるものではない。

【0021】

〔ドーブの調製〕

前述したポリマー、添加剤を前述した溶媒に仕込んだ後に、公知のいずれかの溶解方法により溶解させドーブを調製する。このドーブはろ過により異物を除去することが一般的である。ろ過には濾紙、濾布、不織布、金属メッシュ、焼結金属、多孔板などの公知の各種濾材を用いることが可能である。ろ過することにより、ドーブ中の異物、未溶解物を除去することができ、製品フィルム中の異物による欠陥を軽減することができる。

【0022】

また、一度溶解したドーブを加熱して、さらに溶解度の向上を図ることもでき

る。加熱には静置したタンク内で攪拌しながら加熱する方法、多管式、静止型混合器付きジャケット配管等の各種熱交換器を用いてドープを移送しながら加熱する方法などがある。また、加熱工程の後に冷却工程を実施することも可能であり、装置の内部を加圧することにより、ドープの沸点以上の温度に加熱することも可能である。これらの処理を施すことにより、微小な未溶解物を完全に溶解することができ、フィルムの異物の減少、ろ過の負荷軽減をはかることができる。

【 0 0 2 3 】

〔フィルムの製造方法〕

図 1 はフィルムの製膜ライン 1 0 の概略図を示している。なお、ドープの主原料として T A C を用いて説明するが、本発明において主原料に他のセルロースエステルを用いてもよい。ミキシングタンク 1 1 内に仕込まれたドープ 1 2 は、攪拌翼 1 3 で攪拌されて均一に調製される。ドープ 1 2 は、ポンプ 1 4 によりろ過装置 1 5 に送られて不純物が除去され、一定の流量で流延ダイ 1 6 に送られ、流延ドラム 1 7 上に流延される。流延ドラム 1 7 は、温度調整装置 1 8 により 5℃以下になっている。なお、ドープ 1 2 の流延の際に、乾燥後のフィルムの厚さが、 $20\mu\text{m}$ ～ $120\mu\text{m}$ の範囲、より好ましく $35\mu\text{m}$ ～ $65\mu\text{m}$ の範囲になるように流延速度を調整する。具体的には、流延速度が $45\text{m}/\text{min}$ ～ $100\text{m}/\text{min}$ の範囲であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。ドープ 1 2 を流延ドラム 1 7 上で 5 秒以上冷却乾燥させ、ゲル膜 2 0 を形成する。

【 0 0 2 4 】

そして、冷却して固化しているゲル膜 2 0 を剥取ローラ 2 1 により剥ぎ取って、直ちにテンタ式乾燥機（以下、テンタと称する） 2 2 に送り込む。この時のゲル膜 2 0 は、固形分（T A C 及び必要に応じて添加されている添加剤）に対して 2 0 0 重量%～3 0 0 重量%の溶媒を含んでいる。テンタ 2 2 を用いて、段階的に 1 0 0 重量%まで乾燥させる。さらに 2 0 重量%から 1 0 0 重量%の領域で後述する工程を通ることが T A C フィルムを結晶化させるために好ましい。

【 0 0 2 5 】

テンタ 2 2 によりゲル膜 2 0 （なお、以下の説明においては、ゲル膜とは、テ

ンタ式乾燥機 2 2 内で溶媒の揮発が進んでフィルムになっている場合も含む意味で用いる) の両端を保持して張力が与えられつつ乾燥される。この際に与えられる張力は、ゲル膜 (フィルムとみなすこともできる) 2 0 の幅方向に $25 \text{ kg/m} \sim 250 \text{ kg/m}$ の範囲であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。また、テンタ 2 2 によりゲル膜 2 0 を乾燥させるため、その温度を $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の温度範囲にすることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。また、テンタ 2 2 を通過する時間、すなわち、ゲル膜 2 0 に張力が与えられ、加熱される時間は、 $1 \text{ min} \sim 5 \text{ min}$ の範囲であることが好ましいが、この範囲に限定されるものではない。このようにして、張力が与えられ加熱されたゲル膜 2 0 は、フィルム 2 3 となって送り出される。

【 0 0 2 6 】

テンタ 2 2 によってゲル膜 2 0 に与えられる張力と加熱温度は、段階的に条件を変えることで、より結晶化が進んだフィルム 2 3 を得ることができる。例えば、テンタを多数の区画に分割し、前述した温度範囲内で徐々にゲル膜の温度を上昇させて、張力も徐々に大きくすることにより、ゲル膜中の T A C が配列しやすくなり、結晶化度が上昇する。なお、ゲル膜からフィルムを形成する方法として、前述したフィルムの製造方法では、テンタを用いたが、本発明は、それに限定されるものではない。

【 0 0 2 7 】

フィルム 2 3 は、複数のローラ 2 4 が備えられた乾燥ゾーン 2 5 でさらに乾燥されたのち、冷却ゾーン 2 6 をローラ 2 7 により搬送されて冷却 (室温程度までが好ましいが特に限定されない) される。冷却ゾーン 2 6 から送り出されたフィルム 2 3 は、ローラ 2 8 で搬送され、巻取機 2 9 に巻き取られる。

【 0 0 2 8 】

フィルム製膜ライン 1 0 には、赤外線吸収光度計 (通常、I R と称される) 3 0 がオンラインで備えられていることが本発明においてより好ましい。赤外線吸収光度計 3 0 により巻き取り前のフィルム 2 3 の $520 \text{ cm}^{-1} \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の波数領域 (以下、この波数の範囲を波数領域 A と称する) のスペクトルを測定し、ピークの有無、大小によりフィルム 2 3 中のポリマー (セルロースエス

テル) の結晶化度を見積もることが可能となる。この点については、後に図 5 及び図 6 を用いて説明する。フィルム製膜ライン 1 0 を制御している制御部 (図示しない) に、この結晶化度の情報が送信されると、制御部は最適な製膜条件となるように各機器を制御する。この制御を短時間で行うため、赤外線吸収光度計には、フーリエ変換赤外線吸収光度計 (通常、F T - I R と称される) を用いることが最も好ましい。

【 0 0 2 9 】

なお、前記説明では、流延ダイを 1 基用いて、単層流延を行なった。しかし、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、単層流延法に限定されるものではない。図 2 ないし図 4 に他の実施形態の要部断面図を示す。図 2 は、複数のマニホールド 4 0, 4 1, 4 2 を有する (図 2 では、3 箇所) マルチマニホールド流延ダイ 4 3 を示している。それぞれのマニホールド 4 0 ~ 4 2 にドープ 4 4 a, 4 4 b, 4 4 c が供給され (供給用配管は省略している)、流路 4 5 で合流して、支持体 4 6 にドープ 4 4 を流延して、ゲル膜 4 7 を形成する。このゲル膜 4 7 から図 1 に示したフィルム製膜ライン 1 0 によりフィルムを製造することができる。

【 0 0 3 0 】

図 3 に逐次流延法に用いられる装置の要部概略断面図を示す。本実施形態では、3 個の流延ダイ 5 0, 5 1, 5 2 が支持体 5 3 上に配置されている。各流延ダイ 5 0 ~ 5 2 には、それぞれドープ 5 4 a, 5 4 b, 5 4 c が図示しない供給管から送液されて、それらドープを逐次的に流延して、ゲル膜 5 5 を形成する。なお、本発明において、逐次流延によるフィルムの製造は図示した 3 基の流延ダイを用いた実施形態に限定されず、2 基又は 4 基以上の流延ダイを支持体上に配置したものでも良い。このゲル膜 5 5 から図 1 に示したフィルム製膜ライン 1 0 によりフィルムを製造することができる。

【 0 0 3 1 】

図 4 に更に他の実施形態の要部概略断面図を示す。本実施形態では、流延ダイ 6 0 のドープ送液方向の上流側にフィードブロック 6 1 が取り付けられている。フィードブロック 6 1 には、ドープ 6 2 a, 6 2 b, 6 2 c が送液されて流路 6

3で合流した後に、流延ダイ60に送液される。流延ダイ60に設けられているマニホールド64で流延幅に拡幅した後に、スリット65を通り、支持体65上に流延されて、ゲル膜66を形成し、図1に示したフィルム製膜ライン10によりフィルムを製造することが可能となる。なお、本発明において支持体には流延ドラム、流延ベルトのいずれをも用いることができる。また、前述した同時重層流延と逐次重層流延とを組み合わせた重層流延を行うことも可能である。本発明において支持体には流延ベルトと流延ドラムのいずれをも用いることができる。

【0032】

前述した製造方法により得られたセルロースエステルフィルム（特に、セルローストリアセテートフィルムが好ましい）は、偏光板保護フィルムとして用いることができる。この偏光板保護フィルムをポリビニルアルコールなどから形成された偏光膜の両面に貼付することで偏光板を形成することができる。さらに、上記フィルム上に光学補償シートを貼付した光学補償フィルム、防眩層をフィルム上に形成した反射防止膜などの光学機能性フィルムとして用いることもできる。これら製品からは、液晶表示装置の一部を構成することも可能である。

【0033】

[フィルムの特性]

(1) 引き裂き強度

引裂強度を測定することにより、前述した製造方法から得られたフィルムを偏光板保護フィルムなどの製品として用いた場合に、十分な強度を有しているか否かについての知見が得られる。通常、前述した各種の製品に用いる際には、6g以上であれば問題が無く、本発明に係るセルロースエステルフィルムは、製品として用いた場合に、十分な強度を有していることが分かる。

【0034】

フィルムを幅64mm×長さ50mmに切断してサンプルフィルムを作製する。このサンプルフィルムを温度28℃、相対湿度65%の室内で2時間以上調湿する。ISO6383/2-1983の規格に従い、軽荷重引裂強度試験器を用いて、引き裂きに要する荷重を求める。フィルムの流延方向とそれに直交する方向と測定して、それらの平均値を引き裂き強度の値とする。

【 0 0 3 5 】

前述したように本発明に係るセルロースエステルフィルムは、その厚さを $35\mu\text{m} \sim 65\mu\text{m}$ と薄膜化しても十分な引き裂き強度を有している。これは、おそらくセルロースエステルポリマーの結晶化部分が大きいフィルムが得られたと考えられる。また、本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法は、乾燥後の膜厚が $20\mu\text{m} \sim 120\mu\text{m}$ の範囲のフィルム製膜にも適用することが可能であるが、膜厚は前述した範囲に限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

(2) 厚さ方向のレターデーション (R t h)

前述した方法で製造されたセルロースエステルフィルム（特に、TACフィルム）について、厚さ方向のR t hが 35nm 以上であると、そのフィルムを視野角拡大フィルムに用いた際に、視野角を広げる効果が十分に発現するために好ましい。なお、厚さ方向のR t hとは、下記式(1)で表される。

$$R t h = \{ (n x + n y) / 2 - n z \} \times d \cdots (1)$$

なお、前記式中の $n x$ 、 $n y$ 、 $n z$ は、フィルムの長手方向、幅方向、フィルムの厚さ方向の屈折率を表しており、エリプソメータ（偏光解析計）を用い、波長は 632nm で測定された値である。また、 d は、フィルムの平均厚さ (nm) を示している。

【 0 0 3 7 】

通常、ポリマーから作製されたフィルムは、厚さが薄くなるほどR t hの値も小さくなる。しかしながら、本発明に係るセルロースエステル（特にTAC）フィルムを結晶化させた場合には、従来はランダムに配置していたポリマーが、配向性を持つために、光学特性においても特定の1軸に対する偏光度が上昇する。そのため、上記(1)式において、フィルムの平均厚さ d が小さくなった場合にも、 $n x$ 、 $n y$ の少なくともいずれか一方の方向において、フィルム内のポリマーが配向するために、フィルム厚さが $80\mu\text{m}$ 程度の従来のものとほぼ同一のR t hを有する薄膜フィルムを得ることができる。特に、 $35\mu\text{m} \sim 65\mu\text{m}$ 程度の薄膜フィルムであっても、従来の $80\mu\text{m}$ の厚さのフィルムと同様に視野角拡大フィルムとして用いることができる。

【 0 0 3 8 】

(3) 面内レターデーション (Re)

前述した方法で製造されたセルロースエステルフィルム（特に、TACフィルム）について、流延方向の配向を正とした場合に、面内レターデーション (Re) が $-20\text{ nm} \sim 3\text{ nm}$ の範囲であると、偏光板保護フィルム、光学機能性フィルム（視野角拡大フィルムなど）などの光学用フィルムとして用いることができる。なお、面内の Re とは、下記式 (2) で表される。

$$Re = (n_x - n_y) \times d \cdots (2)$$

なお、前記式中の n_x , n_y , d は、式 (1) と同一である。

【 0 0 3 9 】

(4) 赤外線吸収光度スペクトルの測定

本発明者らは、図 5 に示すように波数領域 A ($520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$) にピーク A1 が見られると、フィルムの引き裂き強度が 6 g 以上になることを見出した。これは、フィルム中のポリマーが結晶化して、フィルム強度が増したものである。また、このピーク A1 の吸光度の相対値と、引き裂き強度の大小の相関があることも見出した。吸光度の相対値は、ピーク A1 のベースライン b となる接線を用いる。ピークの最大吸光度 I_t とし、その波数におけるベースライン b との交点をピークの最小吸光度 I_b とする。これらの相対値 ($I_t - I_b$) を IR ピークと称し、IR ピークが大きいとフィルムの強度が上昇することが分かった。

【 0 0 4 0 】

なお、比較のため、従来の製造方法により得られたセルロースエステルフィルムの赤外線吸収光度スペクトルを図 6 に示す。図 6 から波数領域 A にピークの肩 A2 が見られるが、明確なピークとはなっていないことが分かり、従来のセルロースエステルフィルムでは、ポリマーの結晶化が進行していないと思われる。

【 0 0 4 1 】

以上説明したように、本発明のようにフィルムを溶液製膜法により製造する場合には、支持体上では、ドープは冷却されてゲル化して、ゲル膜として支持体から剥ぎ取られる。この冷却ゲル化により、後工程でポリマーが再配列しやすい種

(微結晶)が形成される。その後乾燥及び延伸する際に、ゲル膜中に含まれるセルロースエステル(より好ましくはTAC)の再配列が行なわれ、フィルム状になる。そこで、乾燥条件、延伸条件のすくなくとも1つの条件を最適化することにより、任意のフィルム、すなわち任意の硬さ(引き裂き強度など)や光学特性(レターデーション値など)を有するフィルムを得ることが可能となる。また、IRスペクトルをオンラインで測定することにより、容易にこれらのフィルム物性をオンラインで定量化することが可能となり、工程条件を効率的に最適化できる。

【 0 0 4 2 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様は、これに限定されない。また、セルロースエステルフィルムの製造方法については、実施例1で詳細に説明し、実施例2ないし実施例5並びに比較例1ないし4については、実施例1と同じ条件については説明を省略している。始めに、ドーブの調製を説明し、次にフィルムの製造方法を説明する。また、各実験条件と評価結果について後に表1にまとめて示す。

【 0 0 4 3 】

[実施例1]

(ドーブの調製)

フィルム製造用のドーブは、下記に示す化合物を前述したドーブ調製法により調製した。

木材パルプから合成されたセルロースアセテート(酢化度62%)	20重量部
可塑剤(TPP:BDP=2:1)	2.2重量部
紫外線吸収剤(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン)	0.4重量部
ジクロロメタン	64重量部
メタノール	16重量部
n-ブタノール	4重量部

得られたドーブの固形分に対する溶媒の重量比は、約 3 7 2 重量%であった。

【 0 0 4 4 】

(フィルムの製造)

図 1 に示したフィルム製膜ライン 1 0 を用いて前述したドーブ 1 2 を流延ダイ 1 6 から -5°C に冷却された流延ドラム 1 7 上に流延速度を 60 m/min として、また乾燥後のフィルム 2 3 の膜厚が $40\text{ }\mu\text{m}$ となるように流延した。そして、流延ドラム 1 7 上で 1 0 秒間移動しながら冷却して、ゲル膜 2 0 として剥取ローラ 2 1 により剥ぎ取った。この際に、ゲル膜 2 0 の一部を切断して、ゲル膜 2 0 中の固形分に対する溶媒の重量比を求めたところ、2 2 0 重量%であった。テナタ 2 2 によりゲル膜 2 0 中の溶媒量を 1 0 0 重量%まで乾燥した後に、さらにテナタ 2 2 により、 60 kg/m の張力を長尺帯状のゲル膜 2 0 の両辺から加えた。また、テナタ 2 2 内のゲル膜 2 0 の表面温度が 120°C となるように、テナタ 2 2 内の温度を調整した。

【 0 0 4 5 】

テナタ 2 2 によりゲル膜 2 0 から自己支持性を有するフィルム 2 3 が送り出され、 $120^{\circ}\text{C} \sim 145^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に温調されている乾燥ゾーン 2 5 内を 1 2 分間通して、フィルム 2 3 を乾燥した後に、冷却ゾーン 2 6 で室温に戻した。後述する赤外線吸収光度スペクトルを赤外線吸収光度計 3 0 により測定した後に、巻取機 2 9 に巻き取った。

【 0 0 4 6 】

(フィルムの評価)

このフィルム 2 3 の赤外線吸収光度スペクトルを赤外線吸収光度計 3 0 により測定したところ、前述した波数領域 A の IR スペクトルは、0. 1 であった。なお、赤外線吸収光度計 3 0 には、日本分光 (株) 製のフーリエ変換赤外分光光度計 FTIR 3 5 0 を用いた。また、オンライン測定用にウェブセンサとして DS W 0 1 0 を使い、フーリエ変換赤外分光光度計とは光ファイバにより接続した。このフィルムの引き裂き強度は、 12.0 g であった。さらに、 R_{th} 、 R_e を前述した各方法により測定したところ、 42 nm 、 1.2 nm であり、良好な強度と光学特性を有するフィルムが得られた (○)。

【 0 0 4 7 】

[実施例 2]

実施例 2 では、テンタ 2 2 によってゲル膜 2 0 の表面温度を 1 3 5 ℃とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

【 0 0 4 8 】

[実施例 3]

実施例 3 では、ゲル膜へ与える張力を 1 2 0 k g / m とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

【 0 0 4 9 】

[実施例 4]

実施例 4 では、流延ドラムの温度を 5 ℃とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

【 0 0 5 0 】

[実施例 5]

実施例 5 では、乾燥後のフィルム厚さを 6 0 μ m となるように流延し、ゲル膜へ与える張力を 9 0 k g / m とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。

【 0 0 5 1 】

[比較例 1]

比較例 1 では、テンタ 2 2 によってゲル膜 2 0 の表面温度を 7 0 ℃とし、張力を 1 0 0 k g / m とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。このフィルムの引き裂き強度は、5 . 0 g であった。また、R t h , R e も、3 0 n m , 0 . 5 n m であり、強度も弱く、光学特性にも難がある (×) フィルムであった。

【 0 0 5 2 】

[比較例 2]

比較例 2 では、乾燥後のフィルム厚さが 4 0 μ m となるように流延し、テンタ 2 2 によってゲル膜 2 0 の表面温度を 7 0 ℃とし、張力を 3 0 0 k g / m とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

なお、本比較例では、目標とするフィルム厚さが $40\mu\text{m}$ であり、張力を 300kg/m としたため、製膜中で薄い軟膜が切断し、フィルムを製膜することができず、評価を行うこともできなかった（一）。

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

比較例 3 では、流延ドラム 17 の温度を 15°C に調整した以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

【 0 0 5 4 】

[比較例 4]

比較例 4 では、流延ドラム 17 の温度を 15°C に調整し、ゲル膜の温度を 70°C とし、与える張力を 20kg/m とした以外は、実施例 1 と同じ実験条件で行なった。結果は後に表 1 にまとめて示す。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	流延 ドラムの 温度	ゲル 膜の 温度	ゲル 膜へ与 える張 力	フイ ルムの 厚さ	フイ ルムの I R ピーク	引き 裂き強 度	Rth	Re	評価
	(°C)	(°C)	(kg/m)	(μ m)		(g)	(nm)	(nm)	
実施例1	-5	120	60	40	0.1	12.0	42	1.2	○
実施例2	-5	135	60	40	0.13	15.0	50	-1.5	○
実施例3	-5	120	120	40	0.15	16.0	53	-2.2	○
実施例4	5	120	60	40	0.08	10.0	39	1.9	○
実施例5	-5	120	90	60	0.14	15.0	52	2.0	○
比較例1	-5	70	100	40	なし	5.0	30	0.5	×
比較例2	-5	70	300	40	—	—	—	—	—
比較例3	15	120	60	40	0.02	5.5	32	0.6	×
比較例4	15	70	20	40	なし	5.0	25	4	×

Rth・・フィルムの厚さ方向のレターデーション値

Re・・フィルムの面内のレターデーション値

比較例2の実験ではフィルムの製膜が不可能であった

【0056】

【発明の効果】

以上のように、本発明のセルロースエステルフィルムによれば、赤外線吸収光度スペクトルの $520 \sim 480 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークの有無により、フィルムの結晶化度を容易に知ることができる。その範囲にピークを有すると、フィルムを薄膜にしてもポリマーの結晶化により十分な引き裂き強度を有しているため、そのフィルムからは、十分な強度を有する各種の製品を作製することができる。ま

た、フィルムの結晶化によりセルロースエステルポリマーが配向してフィルムを形成しているため、薄膜化による R_{th} の低下を抑制することが可能となる。

【0057】

以上のように本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法によれば、セルロースエステルなどの固形分と溶媒とからなるドープを流延ダイから支持体に流延し、ゲル膜を形成、乾燥、張力付与により製膜するセルロースエステルフィルムの製造方法において、前記フィルムの赤外線吸収光度をオンラインで測定し、 $520\text{ cm}^{-1} \sim 480\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度により、必要なフィルム物性を実現するため、前記乾燥温度または前記張力付与の少なくもいずれか1条件を最適化をオンラインで行うことが可能となり、良好な強度と光学特性を有するフィルムを連続して製膜することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる製膜ラインの概略図である。

【図2】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる流延ダイの一実施形態の概略断面図である。

【図3】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる流延ダイの他の実施形態の概略断面図である。

【図4】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる流延ダイの他の実施形態の概略断面図である。

【図5】

本発明に係るセルロースエステルフィルムの赤外線吸収光度スペクトルの要部拡大図である。

【図6】

従来のセルロースエステルフィルムの赤外線吸収光度スペクトルの要部拡大図

である。

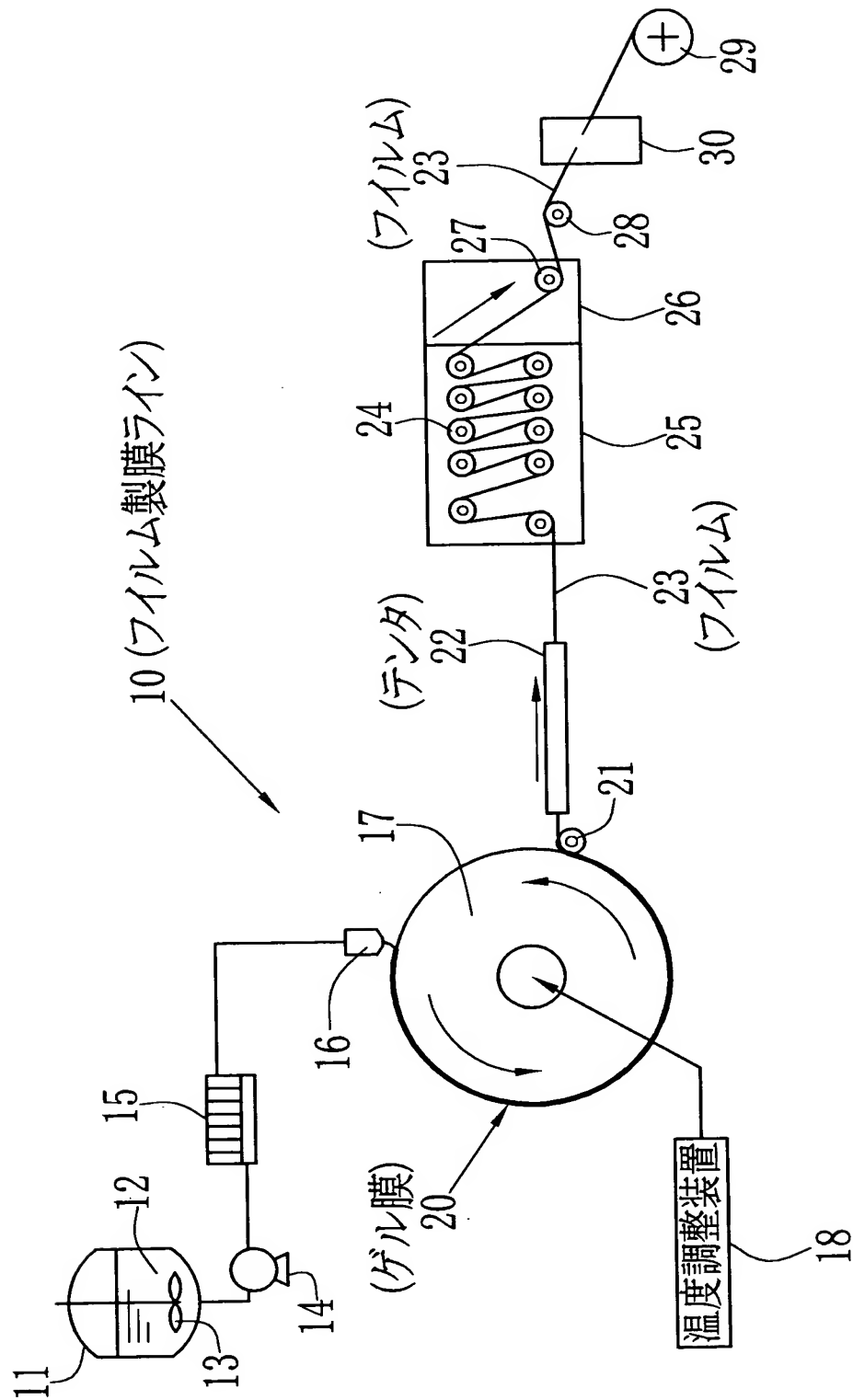
【符号の説明】

- 1 0 製膜ライン
- 1 2 ドープ
- 2 0 ゲル膜
- 2 2 テンタ式乾燥機
- 2 3 フィルム
- 3 0 赤外線吸収光度計
- A 波数領域

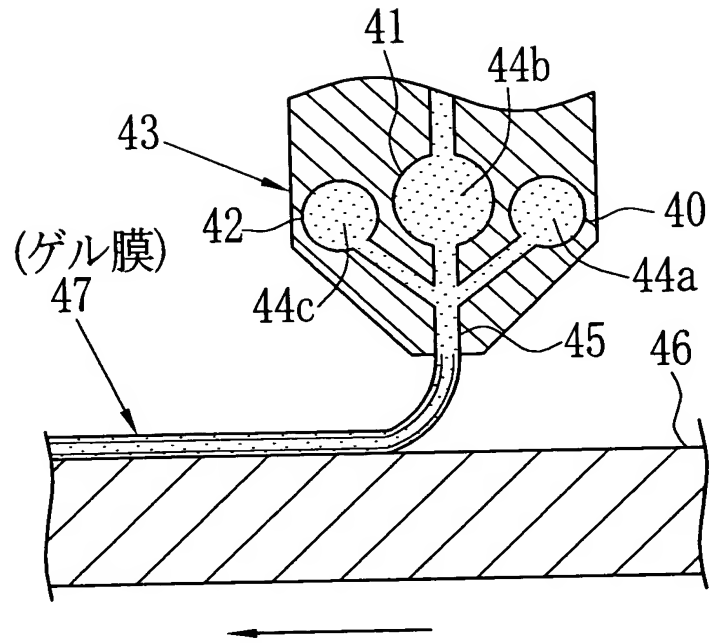
【書類名】

図面

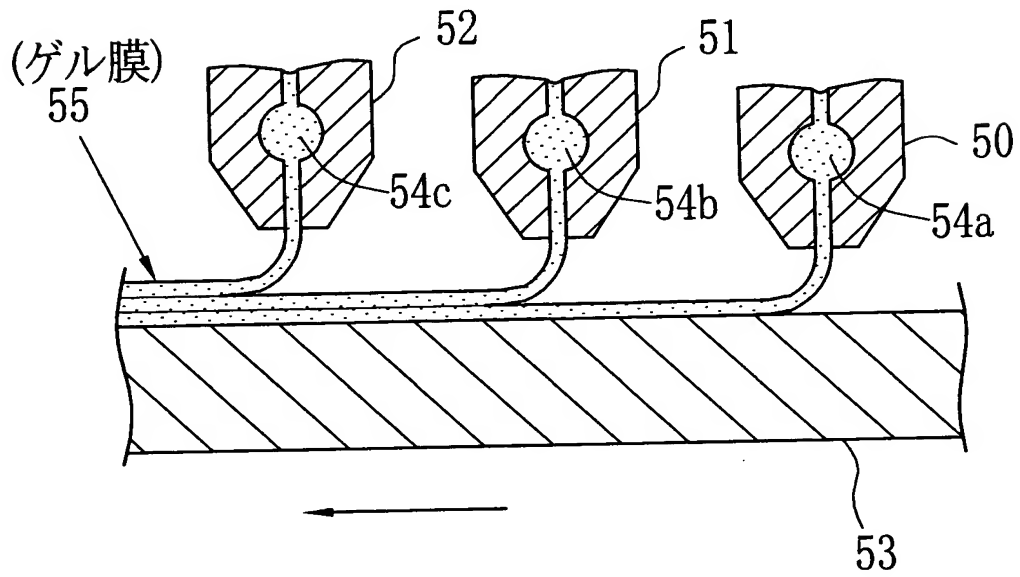
【図 1】



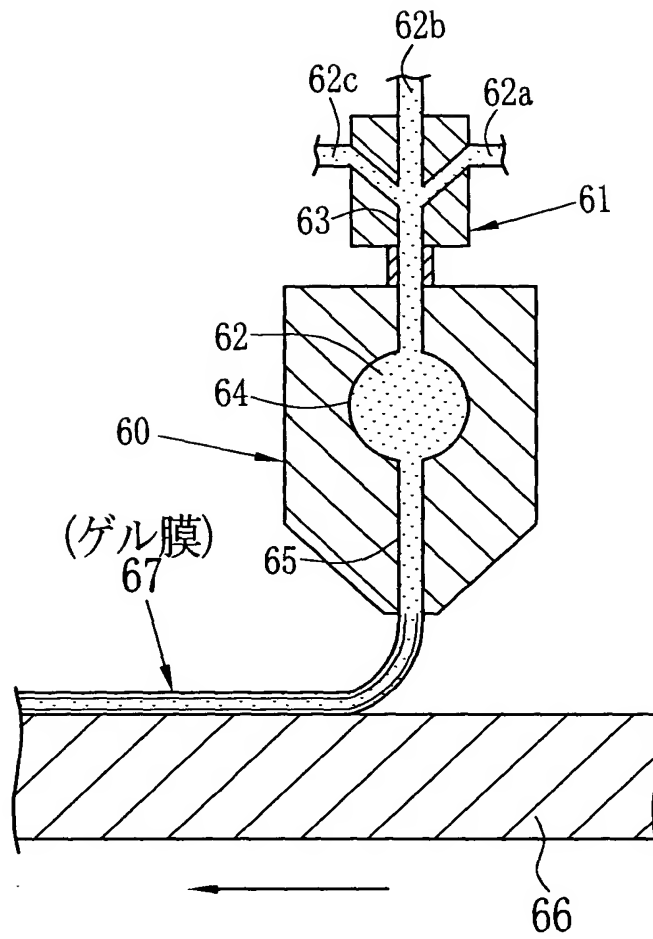
【図 2】



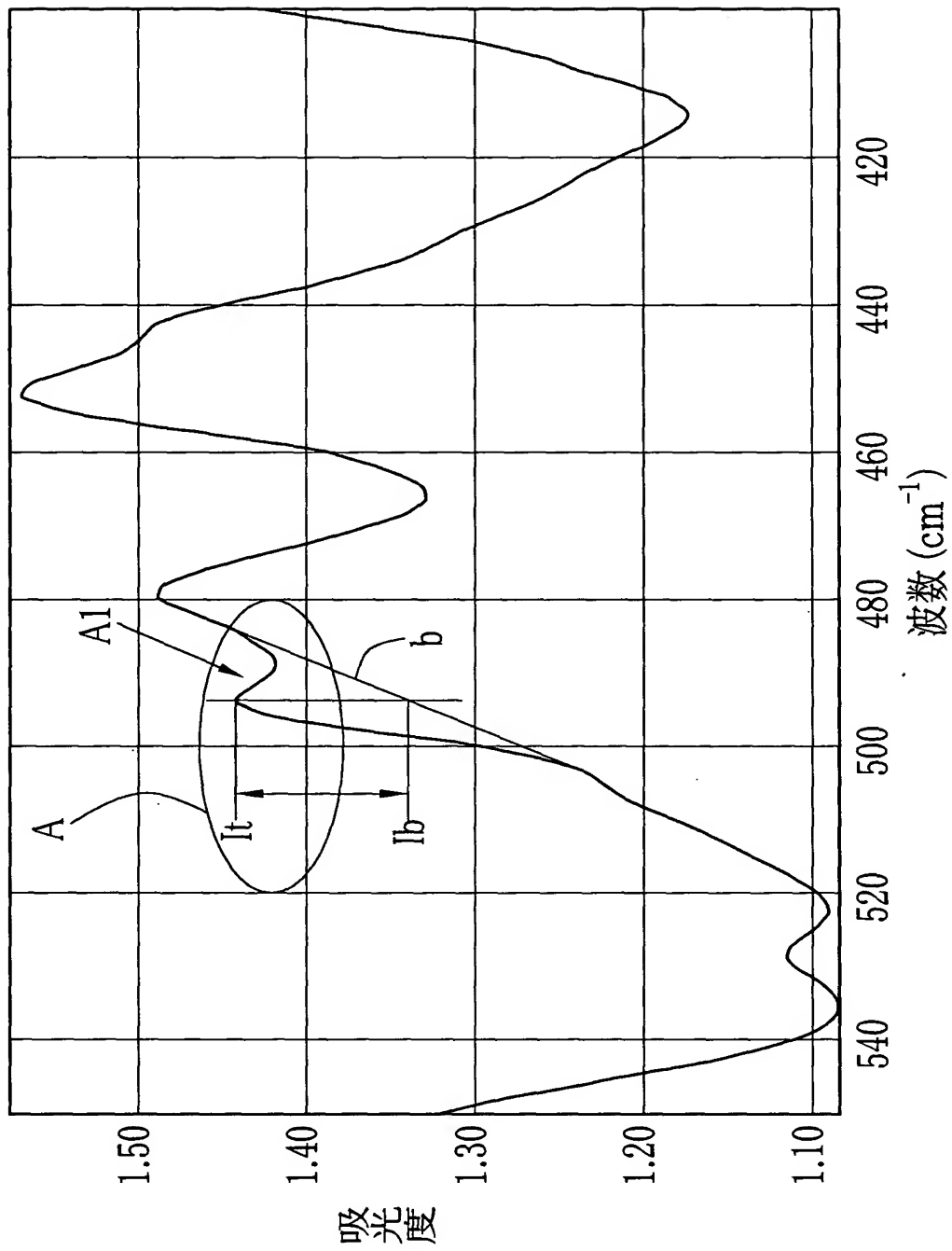
【図 3】



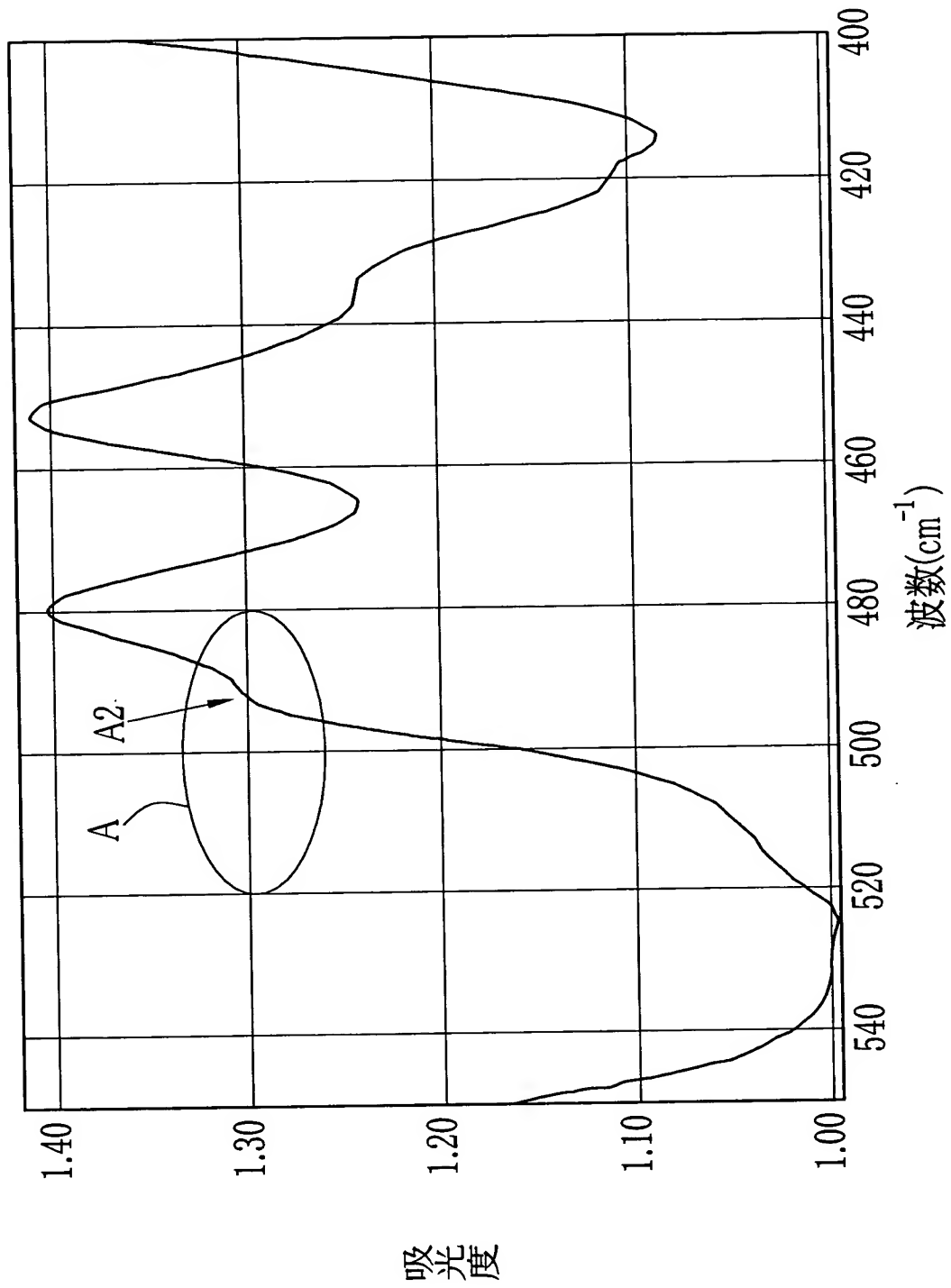
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強度に優れ、好ましい光学特性を有する薄膜化したセルロースエステルフィルムを得る。

【解決手段】 ドープ 1 2 をセルロースエステル、添加剤などの固形分を混合溶媒に溶解して調整した。流延ダイ 1 6 から -5°C の流延ドラム 1 7 上に乾燥後の膜厚が $40\text{ }\mu\text{m}$ となるように流延し、ゲル膜 2 0 としてローラ 2 1 により剥ぎ取った。ゲル膜 2 0 中の溶媒が固形分に対して $100\sim 20$ 重量%の間で、テンタ 2 2 によって 60 kg/m の張力を加え、温度を 120°C としてフィルム 2 3 を得た。フィルム 2 3 の I R スペクトルには、 $520\sim 480\text{ cm}^{-1}$ に結晶化ポリマーを示すピークが見られた。フィルム 2 3 の引き裂き強度は 12 g 、 R_{th} は 42 nm 、 R_e は 1.2 nm であり、薄膜化したフィルム 2 3 であっても、ポリマーが結晶化しているため十分な強度と光学特性を有している。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社